

JP9153368

Publication Title:

NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate the dead space of a hollow section and increase the negative electrode capacity by filling a lithium-aluminum alloy in the hollow section of a cylindrical lithium negative electrode.

SOLUTION: A hollow cylindrical negative electrode component member 3 is arranged inside a hollow cylindrical positive electrode 2 via a separator 4. Plate-like lithium or its alloy is rounded, and a blank is formed at the center section to obtain the negative electrode component member 3. Many lithium-aluminum alloy grains are filled in the hollow section. The weight composition ratio between lithium and aluminum is properly set to 80:20-25:75, and the grain size of the alloy grains is preferably set to 1mm or below. The lithium-aluminum alloy grains filled in the hollow section receive the action of an electrolyte after a battery is assembled, and they are re-alloyed as part of a negative electrode. The negative electrode capacity is remarkably increased, and the battery having a high energy density is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-153368

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
H 0 1 M	6/16		H 0 1 M	6/16	B
	4/06			4/06	X
	4/40			4/40	
	10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-312347

(22) 出願日 平成7年(1995)11月30日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 西谷 隆男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤本 実

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 黒田 章

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

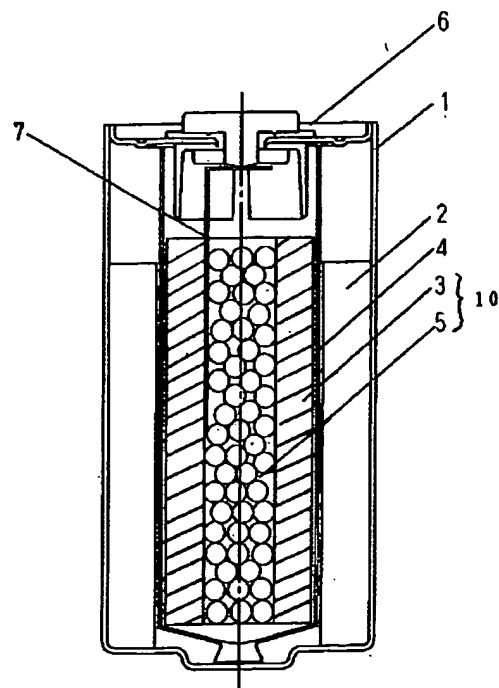
(74) 代理人 弁理士 大前 要

(54) 【発明の名称】 非水電解液リチウム電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 板状のリチウムまたはリチウム合金を丸めてなる中空円筒状のリチウム負極の中空部デッドスペースをなくし、ポビン構造をしたリチウム電池の更なる高容量化を図る。

【解決手段】 板状リチウムまたは板状リチウム合金を丸めてなる円筒状負極を構成要素とするポビン構造をした非水電解液リチウム電池において、前記円筒状負極の中空部にリチウム・アルミニウム合金が充填されていることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 板状リチウムまたは板状リチウム合金を丸めてなる円筒状負極を構成要素とするボビン構造をした非水電解液リチウム電池において、

前記円筒状負極は、中空部にリチウム・アルミニウム合金が充填されていることを特徴とする非水電解液リチウム電池。

【請求項2】 前記リチウム・アルミニウム合金のリチウムとアルミニウムの重量組成比が、リチウム：アルミニウム＝〔80：20〕～〔25：75〕であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液リチウム電池。

【請求項3】 板状リチウムまたは板状リチウム合金を丸めてなる負極を用いるボビン構造をした非水電解液リチウム電池の製造方法において、

前記製造方法は、板状リチウムまたは板状リチウム合金を丸めて中空円筒状の負極構成部材を作製する工程と、前記構成部材の中空部に、粒状のリチウム・アルミニウム合金を充填する工程と、を備えることを特徴とする非水電解液リチウム電池の製造方法。

【請求項4】 前記粒状のリチウム・アルミニウム合金は、リチウムとアルミニウムの重量組成比がリチウム：アルミニウム＝〔80：20〕～〔25：75〕であることを特徴とする請求項3記載の非水電解液リチウム電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液リチウム電池に関し、詳しくは負極構造に特徴を有するボビン構造の非水電解液リチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液リチウム電池は、高電圧、高エネルギー密度という優れた特徴を備えているために、すでに電卓、時計等の駆動電源やマイコン応用の電子機器のメモリーバックアップ等の広範囲にわたる分野で使用されているが、更なる高エネルギー化を図ることにより一層の利用拡大が期待される電池である。

【0003】ところで、ボビン構造の非水電解液リチウム電池は、正極合剤を加圧成形した中空円筒状の正極を外装缶の外周部に配置し、この正極の中空部にセパレータを介して負極を配置した構造をしており、このようなボビン構造の電池には、従来より板状のリチウム又はリチウム合金（負極活物質）の表面に集電網を圧着し、集電網側を内側にして丸めて円筒状とした負極が使用されている。

【0004】この理由は、リチウムが極めて柔らかい物質であり棒状に加工するのが容易でないことや、棒状体の内部に集電網を配置するのが容易でないことその他、リチウムまたはリチウム合金を棒状に加工して個々の負極を作製する方式よりも、帯状のリチウム板またはリチウム合金板を所定の大きさに裁断して丸める方式の方が大

量生産に向いており、電池の生産性を高めることができるからである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記製法の負極は、板状のリチウム等を丸める際に中心部に不可避免的に空間が形成されるため、中空円筒状のものとなり、この中空が活物質の存在しないデッドスペースとなる。したがって、このデッドスペースが負極の高エネルギー密度化を阻害する要因となるため、この種の負極を使用した電池では、単位体積当たりの電池容量を十分に高めることができなかった。

【0006】本発明は、上記デッドスペースをなくすことにより、リチウム電池の更なる高容量化を図ろうとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、板状リチウムまたは板状リチウム合金を丸めてなる円筒状負極を構成要素とするボビン構造をした非水電解液リチウム電池において、前記円筒状負極の中空部に、リチウム・アルミニウム合金が充填されていることを特徴とする。

【0008】請求項2記載の発明は、請求項1記載の非水電解液リチウム電池において、前記リチウム・アルミニウム合金のリチウムとアルミニウムの重量組成比が、リチウム：アルミニウム＝〔80：20〕～〔25：75〕であることを特徴とする。

【0009】請求項3記載の発明は、板状リチウムまたは板状リチウム合金を丸めてなる負極を用いるボビン構造をした非水電解液リチウム電池の製造方法において、少なくとも、板状リチウムまたは板状リチウム合金を丸めて中空円筒状の負極構成部材を作製する工程と、前記構成部材の中空部に、粒状のリチウム・アルミニウム合金を充填する工程とを備えることを特徴とする。

【0010】請求項4記載の発明は、請求項3記載の非水電解液リチウム電池の製造方法において、前記粒状のリチウム・アルミニウム合金のリチウムとアルミニウムの重量組成比をリチウム：アルミニウム＝〔80：20〕～〔25：75〕に規定したことを特徴とする。

【0011】

【実施の形態】本発明の代表的な実施の形態を図1に基づいて説明する。図1は、本発明にかかる非水電解液リチウム電池の組立直後の構造を示す断面模式図である。図1中、1は電池外装缶であり、2は中空円筒状の正極であり、4は正極2と後記負極3の間に介在するセパレータである。3は中空円筒状の負極構成部材であり、5は、負極構成部材3の中空部に挿入された粒状のリチウム・アルミニウム合金群である。なお、この粒状リチウム・アルミニウム合金群5は、電解液の作用により負極構成部材3と一体化して負極10が構成される。6は金属封口蓋、7は負極のリード板を兼用する導電性の集電

網であり、上記1～7の部材により本発明の一形態である非水電解液リチウム電池が構成される。

【0012】上記において負極構成部材3は、板状リチウムまたは板状リチウム合金を円筒状に丸めたものであり、内部が中空となっている。この負極構成部材3は、一般には板状リチウムまたは板状リチウム合金の表面に集電網7を圧着した後、集電網7側を内側にして丸める方法により作製される。

【0013】前記粒状リチウム・アルミニウム合金（以下、 $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金とする）群5は、負極構成部材3の中空部に充填された多数の粒状 $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金で構成されたものである。但し、図1に示す負極10は、あくまで電池組立直後の負極の構造を示すものであり、本発明はこの構造に限定されるものではない。即ち、 $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金群5は、電池組立後に電解液の作用により次第に再合金化されて負極構成体3と一体化する。よって、作動可能状態になった本発明電池では、上記粒状 $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金群の形状が変形したものとなっており、図1に示す形態とは異なる。しかしながら、図1に示す電池組立直後における負極の形態は重要な意義を有しており、本発明にかかる電池の製造に際しては、この形態を経由することが必須となる。以下では、粒状 $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金（負極構成部材3の中空部に充填された合金）について詳説し、もって本発明電池がこの形態を経由する意義を明らかにする。

【0014】負極構成部材3の中空部に充填された $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金は、好ましくはリチウムとアルミニウムの重量組成比が〔80：20〕～〔25：75〕のものがよく、更にこの組成比率であって粒状のものがよい。粒状の合金であれば、負極構成部材3の中空部に作業性よく充填でき、しかも電池組立後に電解液が容易に進入できるので、負極構成部材3と粒状合金との一体化反応を容易に進行させることができるからである。この粒状合金の粒径としては、1mm以下が好ましく、より好ましくは0.2mm～0.3mmのものがよい。1mmを越える粒径であると、前記中空部への充填量が減少するとともに、比表面積が小さいので電解液の作用を受け難くなり、負極構成部材3との一体化に時間を要する。他方、0.2mmよりも小さくなり過ぎると、作製し難くなるとともに、取扱性が悪くなるからである。

【0015】他方、 $\text{Li} : \text{Al}$ の重量比を〔80：20〕～〔25：75〕に規定したのは、次の理由による。即ち、粒状 $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金は、例えばガスアトマイズ法や回転円盤法などで作製可能であるが、製造コストの面から、 $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金鋳塊を機械的に粉碎する方法が好ましい。然るに、リチウムは低融点で極めて柔らかい金属であるため、リチウムの組成比率が80%を越えた鋳塊を機械的に粉碎し粒状となすのは困難である。このことは、他の作製方法を用いたとしても概ね同様である。一方、後記実施例（表1）で明らかにする如く、リ

チウムの組成比率が50%未満となると、50%以上の場合に比較し容量改善効果が低下し、リチウムの組成比率が25%未満となると、更に容量改善効果が低下するが、従来電池と比較した場合、リチウムの組成比率が25%以上であれば、より高い容量が確保できる。このことから、負極構成部材3の中空部に充填する $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金は、その重量組成比を、〔80：20〕～〔25：75〕とするのが好ましく、より好ましくは〔80：20〕～〔50：50〕とするのがよい。

【0016】ところで、上記本発明構成によると、負極構成部材3の中空部に充填された粒状 $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金が、電池組立後に電解液の作用を受けて再合金化し負極の一部となる結果、従来電池に比べ負極容量を格段に大きくできる。しかも、その手段が、従来ではデットスペースであった中空部に粒状の $\text{Li} \cdot \text{Al}$ 合金を充填するというさほど手間の掛からない方法であるので、低コストでもって高エネルギー密度の非水電解液リチウム電池を得ることができる。そして、このような本発明は、中空円筒状の正極の内側にリチウム又はリチウム合金からなる負極を配置してなるポビン構造をしたリチウム電池全般に適用でき、一次電池であるか二次電池であるかは問題とならない。

【0017】なお、本発明が適用できるリチウム電池の正極活物質としては、一次電池用として例えば二酸化マンガンなどの遷移金属酸化物、二酸化鉄などの遷移金属硫化物及びフッ化黒鉛などを挙げることができ、二次電池として例えばニッケル酸リチウム等のリチウム・遷移金属複合酸化物及び二硫化モリブデンなどの遷移金属複合硫化物のようなリチウムイオンをドーブ、脱ドーブできる化合物等を挙げることができる。また、非水電解液の溶質としては、一次電池用及び二次電池用として例えば LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 などが例示でき、また溶媒としては、一次電池用及び二次電池用として例えば環状（又鎖状）エーテル、環状（又鎖状）エステル及びこれら2種類以上の混合物などが例示できる。

【0018】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明する。

【0019】（本発明例）先ず、二酸化マンガンを主剤とする正極合剤を加圧成形して中空円筒状の正極（2）を作製し、また、リチウム・アルミニウム合金板の表面に負極のリード板を兼用するステンレススチール製の集電網（7）を圧着し、合金板を集電網（7）側に丸めて円筒状の負極構成部材（3）を作製した。なお、合金板を丸める上記製法であると、不可避免的に中心部に空白が形成されたもの（負極構成部材3）となる。

【0020】上記において、正極（2）の作製にあたっては、その外径を電池外装缶の内径よりも若干小さくするとともに、その電気理論容量が負極構成部材（3）の

理論容量よりも40%大きくなるように作製した。その理由は、負極構成部材(3)の中空部にLi・Al合金が充填されてなる負極(10)の電気理論容量よりも若干上回るようにするためである。また、負極構成部材(3)は、上記正極(2)の中空部内径にセパレータ(4)の厚みを加えた値に略等しい外径を有するように作製した。この条件の下で作製された負極構成部材(3)の中空部体積は、 650mm^3 であった。なお、電池構成後の負極容量よりも正極の理論容量を若干大きくしたのは、電池を負極支配型にして正極に左右されることなく負極の性能を評価するためである。

【0021】他方、別途にリチウム：アルミニウムの重量組成比が〔80：20〕、〔70：30〕、〔50：50〕、〔25：75〕の4通りのLi・Al合金塊をそれぞれ機械的に粉碎し、Li：Al比率のみが異なる4通りの粒状Li・Al合金(平均粒径0.2～0.3mm)を用意した。また、電解液として、プロピレンカーボネートと1,2-ジメチルエタンを2：1で混合し、これに LiClO_4 を 1.0mol/l 溶解したものを用意した。

【0022】次に、正極端子を兼ねるステンレススチール製の電池外装缶(1)に上記正極(2)を配置し、電池外装缶(1)内で正極(2)を2次加圧成形して、正極(2)を外装缶(1)の内周面に密着した中空円筒状とする。この正極(2)の中空部に、上記負極構成部材(3)の外周部にポリプロピレン製の不織布又はポリプロピレン製のフィルムよりなるセパレータを装着したものを挿入した。その後、負極構成部材(3)の中空部に上記Li・Al合金を所定量充填(表1参照)するとともに、集電網(7)のリード部分を金属封口蓋(6)にスポット溶接し、電池外装缶(1)内に上記電解液を注入した。次いで、金属封口蓋(6)が電池外装缶(1)の開孔部に位置するように配置し、この金属封口蓋(6)が外装缶(1)の開孔部に位置するように配置した。更に外装缶(1)と金属封口蓋(6)をレーザー溶接して密閉した。このようにして負極構成部材(3)の中空部に充填された合金のLi：Alの重量組成比及び充填量のみが異なる本発明例にかかる4通りのリチウム一次電池(外径17.0mm、全高35.5mm)を作製した。その後、これらの電池を粒状Li・Al合金が電解液の作用を受けて一体化するまで放置し、本発明例

電池1～4(表1参照)とした。

【0023】なお、上記Li・Al合金は、負極構成部材(3)の中空部が一杯になるまで充填した。よって、各負極間における充填量の違いは、重量組成比の違いに起因するものである。

【0024】(比較例)上記本発明例において、電池外装缶内での正極の加圧成形後における正極の中空部の内径を本発明例の正極よりも大きく作製して正極容量を減少させるとともに、この正極に適合させるために、負極構成部材の外径を本発明例の負極構成部材の外径よりも大きく作製して、負極構成部材の容量を本発明例の負極構成部材よりも大きくし、これにより、負極構成部材からなる負極と正極の理論容量を等しくしたこと、及びこの負極の中空部にLi・Al合金を充填しなかったこと以外は、上記本発明例と同様にして、公称電圧3V、公称容量1800mAhの比較例にかかるリチウム一次電池を作製した。この比較例電池は、従来のリチウム一次電池と同様のものである。

【0025】なお、正極の中空部の内径を大きくして正極と負極の理論容量を等しくしたのは、次の理由による。負極構成部材の中空部にLi・Al合金を充填しない場合、上記本発明例と同一の正極を用いると、負極構成部材からなる負極の理論容量よりも正極の理論容量が40%も大きくなるが、この正極の余剰の容量は電池反応に使用されない。したがって、理論容量の小さい負極構成部材の容量が電池容量となる。このため、比較例電池では、負極の理論容量を増加させ、余剰の正極の理論容量を減少させて、電池反応に使用されない正極及び負極の活物質量を極力少なくなるようにして正極と負極の容量を等しくした。

【0026】(電池の評価)上記で作製した各電池を、 560Ω の負荷条件の下で電池電圧が2Vになるまで放電して放電容量を調べた。その結果を比較例電池の放電容量を100(基準)とする容量比で、電池構成条件とともに、表1に一覧表示した。また、図2に本発明例1、本発明例4及び比較例の電池の放電曲線を示した。なお、図2中、aは本発明例電池1、bは本発明例電池4、cは比較例電池をそれぞれ示す。

【0027】

【表1】

電池の種類	負極条件		放電容量比
	粒状Li・Al合金 の重量組成比	充填量 (g)	
本発明例1	80 : 20	0.27	130
本発明例2	70 : 30	0.32	124
本発明例3	50 : 50	0.38	120
本発明例4	25 : 75	0.57	103
比較例	—	充填せず	100

(放電容量比; 比較例を100とする)

【0028】表1から明らかになるように、本発明例電池間で放電容量を比較した場合、負極構成部材の中空部に重量組成比80 : 20の粒状Li・Al合金を充填した本発明例電池1が顕著に高い放電容量を示し、他方、重量組成比25 : 75の合金を充填した本発明例電池4が最も低い放電容量を示した。しかし、図2から明らかのように、本発明例電池4も比較例電池よりは高い放電容量を有していた。

【0029】この結果から、中空円筒状の負極構成部材の中空部に重量組成比が〔80 : 20〕～〔25 : 75〕の粒状Li・Al合金を充填することにより、負極容量を高めることができることが判り、この結果により、粒状Li・Al合金の充填により増加する負極容量を見込んで、これにバランスするように正極容量を設定することにより、リチウム電池の容量を顕著に高めることができることが実証された。

【0030】

【発明の効果】中空円筒状のリチウム負極を用いたボビン構造をしたリチウム電池では、従来、前記中空部が負極活物質の存在しないデッドスペースとなるため、負極

容量を十分に高めることができなかった。本発明によれば、このデッドスペースをなくすることができるので、単位電池体積当たりの電池容量を大幅に高めることができる。しかも、その手段が簡易かつ低コストな方法であるので、高容量のリチウム電池を安価に供給できる。

【図面の簡単な説明】

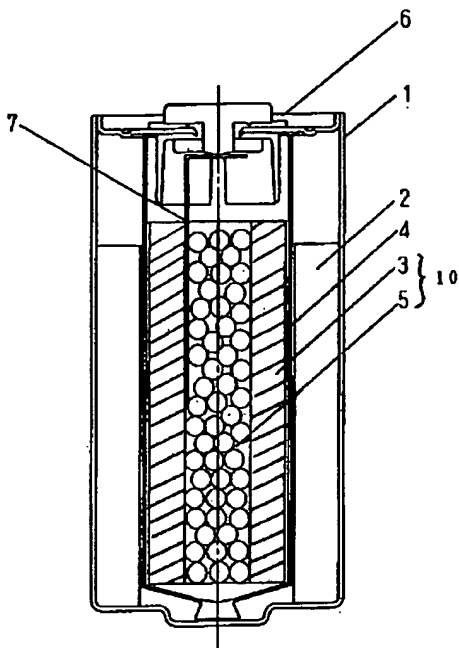
【図1】本発明にかかる非水電解液リチウム電池の組立直後の構造を示す断面模式図である。

【図2】本発明例電池と比較例電池の放電曲線を示す図である。

【符号の説明】

- 1 電池外装缶
- 2 正極
- 3 負極構成部材
- 4 セパレータ
- 5 リチウム・アルミニウム合金群
- 6 金属封口蓋
- 7 集電網
- 10 負極

【図1】



【図2】

